

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
22 janvier 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/007612 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C08L 71/12, 81/06, 63/00, C08K 7/00

[FR/FR]; 3 Chemin des Buis, La Malate, F-25660 Mont-
faucou (FR). **GRENIER, Jacky** [FR/FR]; Hameau la
Rivoire, F-38890 Vignieu (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/001719

(74) Mandataire : **ELMALEH, Alfred**; Directeur - Propriété
Industrielle, Institut Français du Pétrole, 1 & 4, avenue Bois
Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).

(22) Date de dépôt international : 2 juillet 2003 (02.07.2003)

(25) Langue de dépôt :

français

(81) États désignés (*national*) : NO, US.

(26) Langue de publication :

français

(84) États désignés (*régional*) : brevet européen (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) Données relatives à la priorité :

02/08713

11 juillet 2002 (11.07.2002) FR

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **INSTI-
TUT FRANCAIS DU PETROLE** [FR/FR]; 1 & 4, avenue
de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) :
SAUVANT-MOYNOT, Valérie [FR/FR]; 57, rue de
Seze, F-69006 Lyon (FR). **GAUDILLIERE, Alexandre**

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*

(54) Title: NOVEL COATING COMPOSITIONS FOR HIGH TEMPERATURE PIPES

(54) Titre : COMPOSITIONS POUR NOUVEAUX REVETEMENTS POUR CONDUITES HAUTES TEMPERATURES

(57) Abstract: The invention concerns a composition suitable for use as coating for a high temperature oil pipe, comprising at least one thermoplastic polymer selected from the group consisting of polyphenylenes ether or polysulphones, alone or mixed, at least one epoxy resin modified by at least one aromatic polyamine, said resin being formed from at least one polyepoxide containing in its molecule at least two epoxy groups and the aromatic polyamine containing in its molecule at least two primary amino groups, the polyamine/epoxide molar ratio being such that, to each amine group, there corresponds to 1.6 to 2.6 epoxy groups, and at least one filler preferably mineral having an anisometric morphology, preferably selected among the group consisting of silicates such as kaolin, and micaceous iron oxides.

(57) Abrégé : Composition convenant pour une application comme revêtement d'une conduite pétrolière haute température, comprenant au moins un polymère thermoplastique choisi dans le groupe formé par les polyphénylènes éther et les polysulfones, seuls ou en mélanges, au moins une résine époxyde modifiée par au moins une polyamine aromatique, ladite résine étant formée à partir d'au moins un polyépoxyde contenant dans sa molécule au moins 2 groupes époxydes et la polyamine aromatique contenant dans sa molécule au moins 2 groupements amines primaires, le rapport molaire de la polyamine à l'époxyde étant tel que, à chaque groupement amine, il corresponde de 1,6 à 2,6 groupes époxydes, et au moins une charge de préférence minérale présentant une morphologie anisométrique, de préférence choisie dans le groupe constitué par: les silicates tel que le kaolin, et les oxydes de fer micacés.

WO 2004/007612 A1

COMPOSITIONS POUR NOUVEAUX REVETEMENTS POUR CONDUITES HAUTES TEMPERATURES

- 5 La présente invention concerne des compositions de polymères et leur utilisation notamment pour le revêtement des canalisations, de préférence pour le revêtement des tubes de transport d'hydrocarbures utilisés pour l'exploitation en mer de champs pétroliers.
- 10 Dans une telle application, le rôle principal du revêtement déposé à l'extérieur de la conduite sur le métal est de protéger celui-ci contre la corrosion induite par l'eau de mer, mais le revêtement doit également assurer un rôle de protection contre les dommages mécaniques subis par le tube lors de la pose ou au contact du fond marin. Les développements
- 15 actuels de l'offshore pétrolier, en particulier l'exploitation de champs haute température où la température de l'effluent transporté excède 130°C, imposent d'autre part aux systèmes de revêtement pour tube un cahier des charges encore plus exigeant. En effet, les revêtements externes anti-
- 20 corrosion pour tubes de transport doivent être déposés sur l'acier par un procédé classique, mais limité en température à 250°C pour ne pas modifier la microstructure de l'acier. De plus, les contraintes environnementales imposent l'usage de matériaux et de procédés de mise en œuvre non polluants. Enfin, le revêtement doit présenter à la température d'usage dans
- 25 de compatibilité avec les systèmes de protection cathodique. Or, la plupart des revêtements classiquement utilisés, par exemple certaines poudres à base de résine époxy projetées sur pipe chaud, ou des polyoléfinés déposées en bande par extrusion, ou des polyuréthanes coulés sur pipe tournant, ne supportent pas une température d'usage supérieure à 130°C en
- 30 continu. Une telle température entraîne généralement une déformation du

polymère et une perte d'adhérence de celui-ci vis à vis du métal entrant dans la composition de la conduite. Par conséquent, il s'avère nécessaire pour répondre aux besoins du marché de repousser les limites technologiques actuelles en termes de revêtement jusqu'à une tenue à des
5 températures au moins supérieures ou égales à 140°C.

Le brevet US 6,239,232 décrit par exemple une composition servant au revêtement de canalisations permettant non seulement une température d'usage élevée (en général jusqu'à 180°C) mais aussi, grâce à l'introduction
10 d'une résine modifiée, d'abaisser la température de mise en œuvre de la composition sur la canalisation métallique entre 180°C et 250°C environ.

Dans le cadre de travaux effectués par le demandeur, il a été trouvé que l'introduction de certaines substances de charge dans des compositions
15 de polymère servant au revêtement de canalisations métalliques à des températures d'utilisation élevées (par exemple telles que décrites dans le brevet US-6,239,232) permettait non seulement d'améliorer de façon significative la tenue mécanique desdits revêtements mais également d'étendre les plages des températures d'usage desdits revêtements et enfin
20 d'accroître les performances de ces revêtements après leur mise en œuvre sur leur support. Ainsi, il a été trouvé par le demandeur que la tenue du revêtement sur la conduite ainsi que son comportement dans certaines conditions d'utilisation, en particulier dans l'eau de mer, dépendait dans une large mesure de la prise en eau dudit revêtement, exprimée dans la
25 présente description par la masse d'eau absorbée (exprimée en pourcentage massique) pour cent grammes de revêtement. En effet, une prise en eau trop importante se traduit irréversiblement par une plastification par l'eau du matériau polymère favorisant des phénomènes de cloquage, de fissuration et finalement de décollement du revêtement. En particulier, il a

été trouvé par le demandeur qu'une faible reprise en eau préserve durablement le support des phénomènes de corrosion.

Plus précisément, la présente invention se rapporte à une composition
5 convenant pour une application comme revêtement d'une conduite pétrolière
haute température, comprenant au moins un polymère thermoplastique
choisi dans le groupe formé par les polyphénylènes éther et les
polysulfones, seuls ou en mélange, au moins une résine époxyde modifiée
par au moins une polyamine aromatique, ladite résine étant formée à partir
10 d'au moins un polyépoxyde contenant dans sa molécule au moins 2 groupes
époxydes et la polyamine aromatique contenant dans sa molécule au moins
2 groupements amines primaires, le rapport molaire de la polyamine à
l'époxyde étant tel que, à chaque groupement amine, il corresponde de 1,6
à 2,6 groupes époxydes, et au moins une charge de préférence minérale
15 une charge se présentant sous forme de particules présentant une
morphologie anisométrique, de préférence choisie dans le groupe constitué
par les silicates en général, tels que certains silicates de magnésium ou
d'alumine, en particulier le kaolin, et les oxydes de fer micacés.

Par morphologie anisométrique (ou non isométrique), il est entendu au sens
20 de la présente invention que lesdites particules présentent une morphologie
s'étendant préférentiellement dans une ou deux directions de l'espace. Les
charges utilisables selon la présente invention peuvent par exemple se
présenter sous forme de particules fibreuses, lamellaires, ou
préférentiellement sous forme de feuillets.

25

La taille moyenne desdites particules peut être comprise entre 1 et 250 μm ,
de préférence entre 1 et 100 μm , et de manière très préférée entre 1 et
50 μm .

Par exemple, les particules de kaolin présenteront avantageusement selon leur plus grande longueur des tailles comprises entre 1 et 30 μm , de préférence entre 3 et 10 μm . De même, lesdites particules d'oxyde de fer micacé présenteront avantageusement selon leur plus grande longueur des
5 tailles comprises entre 1 et 60 μm . D'une manière générale, les particules présentent avantageusement une grande longueur supérieure à environ 10 μm .

Lesdites particules peuvent présenter un facteur de forme, défini par le rapport entre leur plus grande longueur et leur plus courte longueur, compris
10 entre environ 5 et 500, bornes incluses, de préférence compris entre environ 5 et 100, bornes incluses, et le plus souvent compris entre environ 10 et 50, bornes incluses, par exemple, entre environ 10 et 20, ou entre 20 et 40, bornes incluses. Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux valeurs du facteur de forme telles que précédemment décrites et celles-ci
15 peuvent en particulier varier en fonction de la composition chimique de la charge utilisée. Lesdites valeurs pourront dans ce cas être ajustées selon toute technique connue, notamment par des essais comparatifs portant sur des particules de dimensions connues.

La concentration volumique desdites particules dans la matrice peut
20 être comprise entre 1% et 50%, de préférence entre 5 et 40 et le plus souvent comprise entre 10% et 30%.

Un ou plusieurs types de particules selon l'invention, se différenciant par leur nature chimique et/ou leur taille moyenne et/ou leur facteur de forme peuvent être incorporées dans la même composition en vue d'améliorer les
25 propriétés précédemment décrites. Le mélange de plusieurs types de particules ayant des tailles moyennes et/ou des facteurs de forme différents peut permettre une optimisation de la composition selon l'invention.

Selon l'invention, le rapport en poids entre d'une part le polymère thermoplastique et d'autre part la résine époxyde et la polyamine aromatique

ou les précurseurs de celles-ci peut être avantageusement compris entre 70/30 et 30/70, et de préférence entre 60/40 et 40/60.

L'invention concerne en outre un revêtement obtenu par application sur une support généralement métallique d'une composition selon l'une des
5 compositions telles que précédemment décrites. Dans une variante, le revêtement est appliqué sur la surface extérieure d'une conduite.

Avantageusement, les présentes compositions ou revêtements peuvent être utilisés dans le domaine de l'exploitation pétrolière, du transport d'hydrocarbures ou du raffinage.

10 La résine époxyde que l'on utilise dans le cadre de la présente invention est le plus souvent choisie dans le groupe formé par les résines commerciales suivantes : la résine diglycidyléther du bis-phénol-A ou du bis-phénol-F, la résine de bis-phénol formol, la résine phénol-novolaque, les
15 résines cycloaliphatiques, les résines tri- ou tétrafonctionnelles, les résines formées à partir de triglycidyléther-isocyanurate et/ou de triglycidyléther-cyanurate et/ou de triglycidyl-cyanurate et/ou de triglycidyl-isocyanurate ou les mélanges d'au moins deux de ces résines. Les résines époxydes obtenues à partir de composés époxydés cités dans le brevet US-A-4921047 sont également utilisables dans le cadre de la présente invention.

20

Parmi les polyamines aromatiques utilisées dans le cadre de la présente invention pour modifier les résines époxydes, on peut considérer une première série d'amines aromatiques comportant un seul noyau aromatique comme par exemple le 3,5-diéthyl-2,4-diaminotoluène, le 3,5-
25 diéthyl-2,6-diaminotoluène et les mélanges de ces deux isomères. On utilise le plus souvent un mélange de ces deux isomères, que l'on dénomme généralement DETDA.

Pour une deuxième série d'amines pouvant être utilisées dans le cadre de la présente invention, on considère les amines comportant au moins deux noyaux aromatiques, ces deux noyaux aromatiques étant généralement reliés l'un à l'autre par un reste hydrocarboné bivalent, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 18 atomes de carbone. Ces deux noyaux aromatiques sont soit reliés par un groupe alcoyle bivalent, soit reliés l'un à l'autre par un reste hydrocarboné bivalent linéaire ou ramifié ayant de 6 à 18 atomes de carbone et comportant un noyau aromatique.

La polyamine aromatique peut aussi comporter au moins un substituant choisi dans le groupe formé par le fluor, l'iode, le brome et le chlore. Elle comporte de préférence au moins deux substituants alcoyles, chacun étant de part et d'autre d'un groupe amino.

Dans le cas où les deux noyaux aromatiques sont reliés par un reste alcoylène bi-valent, ce reste sera de préférence un groupe méthylidène non substitué, ou substitué par au moins un radical choisi parmi les radicaux alcoyles et les radicaux halogénoalcoyles ayant de 1 à 3 atomes de carbone. Par exemple, ce reste alcoylène sera choisi dans le groupe formé par le groupe méthylidène, le groupe isopropylidène, les groupes halogénoisopropylidènes et le groupe hexafluoroisopropylidène. Dans ce cas, l'amine est de préférence choisie dans le groupe formé par :

- la 4,4'-méthylène-bis(2,6-diméthylaniline) ou M-DMA;
- la 4,4'-méthylène-bis(2-isopropyl-6-méthyl-aniline) ou M-MIPA;
- la 4,4'-méthylène-bis(2,6-diéthylaniline) ou M-DEA;
- la 4,4'-méthylène-bis(2,6-diisopropylaniline) ou M-DIPA; et
- la 4,4'-méthylène-bis(3-chloro-2,6-diéthylaniline) ou M-CDEA.

Parmi ces amines, la 4,4'-méthylène-bis(2,6-diéthylaniline) et la 4,4'-méthylène-bis(3-chloro-2,6-diéthylaniline) présentent un intérêt particulier.

Dans le cas où l'amine comporte deux noyaux aromatiques qui sont reliés l'un à l'autre par un reste hydrocarboné bivalent substitué ou non

substitué ayant de 6 à 18 atomes de carbone et comportant un noyau aromatique, elle sera de préférence choisie dans le groupe formé par :

- la 4,4'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diméthyl-aniline);
 - la 4,4'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diéthyl-aniline);
 - 5 • la 4,4'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-dipropyl-aniline);
 - la 4,4'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diisopropyl-aniline);
 - la 4,4'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diméthyl-3-chloro-aniline);
 - la 4,4'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diéthyl-3-chloro-aniline);
 - la 4,4'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-dipropyl-3-chloro-aniline);
 - 10 • la 4,4'-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diisopropyl-3-chloro-aniline);
 - la 3,3-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diméthyl-aniline);
 - la 3,3-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diéthyl-aniline);
 - la 3,3-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-dipropyl-aniline);
 - la 3,3-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diméthyl-3-chloro-aniline);
 - 15 • la 3,3-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diéthyl-3-chloro-aniline);
 - la 3,3-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-dipropyl-3-chloro-aniline);
 - la 3,3-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diisopropyl-aniline); et
 - la 3,3-(phénylène-diisopropyl)-bis(2,6-diisopropyl-3-chloro-aniline).
- Les polyamines aromatiques préférées sont choisies en raison de leur
- 20 faible réactivité et aussi en raison de leur caractère non toxique.

Dans le cadre de la présente invention, on peut également ajouter dans la composition un durcisseur très réactif (c'est-à-dire présentant une réactivité supérieure au durcisseur principal et le plus souvent très largement

25 supérieure) en petite proportion, par exemple d'environ 1 à 15% en poids et souvent d'environ 1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions selon la présente invention peuvent aussi contenir des catalyseurs actifs dans la réaction entre les résines époxydes et les polyamines aromatiques encombrées. Les catalyseurs actifs les plus souvent utilisés sont les imidazoles, les amines tertiaires et des complexes à base de bore trifluoré. On peut aussi, sans sortir du cadre de l'invention, ajouter d'autres additifs choisis le plus souvent dans le groupe formé par les antioxydants, les pigments, les promoteurs d'adhérence, les stabilisateurs à la chaleur, au rayonnement et plus particulièrement au rayonnement ultraviolet, les retardateurs de flamme, les agents de démoulage, les agents de dispersion, les lubrifiants, les colorants, les plastifiants, les produits ignifugeants, les agents de pontage, les surfactants, les agents tensioactifs, les agents de renfort, les fibres de renfort minérales ou organiques, telles que par exemple les fibres de verre, de carbone, ou de bore.

La présente invention sera mieux comprise et ses avantages apparaîtront plus clairement à la lecture des exemples décrits ci-après.

Dans les exemples qui suivent, les propriétés des compositions selon l'invention sont décrites dans les exemples 2 à 4 et sont comparées à celles d'une formulation de référence (exemple 1), de même nature mais dépourvue de substance de charge additionnelle et à celles d'une composition comprenant ladite formulation de référence et une substance de charge de morphologie sensiblement isométrique (exemple 5).

Pour chaque composition ainsi définie, des mesures d'adhérence à l'acier, du comportement thermomécanique, de la tenue à l'eau de mer, et du comportement en vieillissement ont été effectuées.

EXEMPLE 1:

Dans cet exemple, une composition de polymères comprenant un polyphénylène-éther et une résine époxyde modifiée a été préparée.

5 La résine époxyde modifiée comprend 8,016 kg de diglycidyléther du bis-phénol-A (DGEBA), commercialisée sous la référence LY556 par la société CIBA-GEIGY et 3,984 kg de 4,4'-méthylène-bis(3-chloro-2,6-diéthylaniline) (MCDEA), commercialisée par la société LONZA.

10 Avant son introduction dans l'extrudeuse, ce mélange réalisé en stoechiométrie est chauffé à 80°C sous agitation. On a mesuré l'avancement de réaction de ce mélange par chromatographie d'exclusion de taille. La réactivité est très faible : 5 heures à 60°C conduisent à un avancement de réaction de 1%.

15 Le polyphénylène-éther ou PPE utilisé est commercialisé par la société GENERAL ELECTRIC sous la référence Blendex HPP820, sa masse moléculaire moyenne en nombre est de 12 000 g/mol.

20 La résine époxyde modifiée est introduite dans l'extrudeuse par une pompe à piston au débit constant de 1,30 kg/h. Le polyphénylène-éther est introduit au moyen d'un doseur pondéral au débit de 2,00 kg/h, pour obtenir une composition contenant 40% en masse de résine époxyde modifiée, ce pourcentage de résine époxyde modifiée étant calculé par rapport à la composition totale. La température de mise en œuvre du mélange est de
25 180°C environ.

En sortie d'extrudeuse, on obtient un mélange homogène, la conversion en fonctions réactives époxydes étant inférieure à 10%.

30 Après extrusion, afin d'effectuer des mesures d'adhérence par un test de rupture en traction-cisaillement, la composition de référence notée PPE60 a été déposée sur acier à une température de 220°C puis portée à recuit à 220°C pendant 2 heures.

D'autre part, la composition a été pressée en moule sous une pression de 5 MPa pour former une plaque d'épaisseur 2.10^{-3} m et de surface 120.10^{-3} m x 120.10^{-3} m, puis portée à recuit à 220°C pendant 2 heures, de manière à découper ultérieurement dans la plaque des éprouvettes en vue
5 de déterminer les propriétés thermomécaniques de la composition, ainsi que des coupons en vue de déterminer la tenue à l'eau de mer.

Les propriétés d'adhérence de la composition suivant l'exemple ont été déterminées par la méthode de rupture en traction-cisaillement (ASTM
10 D1002). Pour déterminer l'adhérence, trois éprouvettes en acier, préalablement décapées avec une brosse en acier inoxydable tournant à grande vitesse, sont collées. La surface de collage est de $25,4.10^{-3}$ m x $12,7.10^{-3}$ m et l'épaisseur du joint de colle constitué par ladite composition est de 125 micromètres. Le collage est effectué par simple contact à 220°C
15 qui correspond à une température de mise en œuvre aisée, puis les différentes éprouvettes sont portées à recuit pendant 2 heures à 220°C.

Ces tests d'adhérence par la méthode de rupture en traction-cisaillement ont été effectués avec un appareil commercialisé par la société
20 INSTRON (INSTRON-1175), équipé d'une tête de mesure de 100 kN (kiloNewton), avec une vitesse de traverse de 10^{-3} m/min.

Les exemples 1.1 à 1.3 du tableau 1a sont relatifs aux trois éprouvettes testées en traction-cisaillement pour la composition de référence PPE60, et
25 l'exemple 1.4 est la moyenne des résultats précédents. Pour chaque éprouvette, on a déterminé la charge maximale applicable avant la rupture. En rapportant cette valeur à la surface de collage, on déduit la contrainte à la rupture en traction-cisaillement.

TABLEAU 1a

Exemples 1	1.1	1.2	1.3	1.4 (moyenne)
Charge maximale (kiloNewton)	7,5	7,6	7,7	7,6
Contrainte à la rupture (MPa)	23,4	23,7	23,8	23,6

De cette première série de résultats, on note que la contrainte à la
 5 rupture moyenne en traction-cisaillement de la composition de référence
 PPE60 est largement supérieure aux valeurs requises pour une application
 en revêtement.

Les propriétés thermomécaniques de la composition de polymère
 10 suivant l'exemple ont été déterminées par une analyse DMTA (Dynamic
 Mechanical Thermal Analysis), en simple encastrement. La mesure a été
 effectuée sur une éprouvette d'épaisseur $2 \cdot 10^{-3}$ m moulée et recuite comme
 précité. Les valeurs du module d'élasticité sont mesurées en fonction de la
 température à une fréquence de 1 Hz au moyen d'un appareil DMTA de la
 15 société Polymer Laboratories.

Les modules d'élasticité E' à 25°C, à 150°C, à 180°C et à 220°C ont été
 mesurés sur la composition de référence PPE60 suivant l'exemple. Ces
 valeurs sont consignées dans le tableau 1b.

20

TABLEAU 1b

Exemple 1	25°C	150°C	180°C	220°C
Modules E' en MPa	1260	990	610	70

25 Les modules d'élasticité traduisent la rigidité des matériaux. D'après
 ces résultats, la composition de référence présente jusqu'à 180°C environ

une rigidité suffisante pour une application comme revêtement, mais pas au delà.

Un test de la tenue à l'eau de mer a par ailleurs été effectué. La plaque
5 moulée d'épaisseur $2 \cdot 10^{-3}$ m de la composition suivant l'exemple et recuite
a été découpée sous forme de coupons de surface $50 \cdot 10^{-3}$ m x $50 \cdot 10^{-3}$ m.
Deux échantillons ont été immergés dans de l'eau de mer synthétique
contenue dans un réacteur étanche, chauffé à 160°C , à une pression
absolue de 0,62 MPa. Des mesures d'absorption de l'eau (ou reprise en
10 eau), exprimée par la masse d'eau absorbée (exprimée en pourcentage
massique) pour cent grammes de revêtement, ont été réalisées en
déterminant la variation de masse des échantillons après 2 mois et 4 mois
d'immersion. Les résultats moyennés sont consignés dans le tableau 1c.

15

TABLEAU 1c

Exemple 1	2 mois	4 mois
Reprise d'eau (% en poids)	1,40	1,40
Déformation	aucune	aucune

Les éprouvettes suivant la composition de référence ne subissent
aucune déformation manifeste après 4 mois d'immersion à 160°C et
20 présentent un aspect presque complètement inaltéré. La reprise d'eau de la
composition de référence PPE60 est inchangée entre 2 mois et 4 mois
d'immersion, signifiant que l'équilibre de saturation est atteint.

EXEMPLE 2

25

L'exemple 2 est conforme à l'invention. Dans cet exemple, une composition
a été préparée à base de la composition de référence PPE60 décrite dans
l'exemple 1 et de kaolin, présentant une morphologie anisométrique.

Le kaolin (silicate d'alumine calciné) utilisé est commercialisé par la société OMYA sous la référence kaolin 2211. Sa densité spécifique est de 2,63 g/cm³. La taille moyenne de particules est de 1,4 micromètres.

5 Le mélange entre le PPE60 et le kaolin a été réalisé dans une extrudeuse portée à la température de 180°C. Des granulés de PPE60 obtenus après un premier passage en extrudeuse suivant le protocole décrit dans l'exemple 1 ont été introduits par une pompe à piston au débit constant de 2,00 kg/h. Le kaolin est introduit au moyen d'un doseur pondéral au débit de 1,20 kg/h pour obtenir une composition contenant 20% en volume de kaolin par rapport à la composition totale.

10 En sortie d'extrudeuse, on obtient un mélange homogène en polymère, la conversion en fonctions réactives époxyde étant inférieure à 15%, et chargé en kaolin à raison de 20% en volume.

15 Après extrusion, la composition de l'exemple 2 suivant l'invention a été mise en œuvre et recuite suivant les mêmes protocoles que ceux décrits dans l'exemple 1 afin de mesurer son adhérence à l'acier, son comportement thermomécanique, sa tenue à l'eau de mer, et son comportement en vieillissement. Le facteur de forme de la plupart desdites particules, mesuré à partir de clichés de microscopie électronique à balayage sur ladite composition après ledit recuit est compris entre 10 et 20.

20 Les propriétés d'adhérence de la composition de l'exemple 2 conforme à l'invention ont été déterminées par la méthode ASTM D1002 selon le même processus que dans l'exemple 1. Les résultats sont reportés dans le tableau 2a.

TABLEAU 2a

Exemples 2	2.1	2.2	2.3	2.4 (moyenne)
Charge maximale (kiloNewton)	6,1	5,5	6,1	5,8
Contrainte à la rupture (MPa)	19	17	19	18

5 De cette série de résultats, on note que la composition selon la présente invention présente une contrainte moyenne à la rupture en traction-cisaillement très bonne, convenant pour une utilisation comme revêtement de conduites pétrolières, car les valeurs relatives aux trois éprouvettes sont toutes au moins égales à 15 MPa.

10 Les propriétés thermomécaniques de la composition de l'exemple 2 conforme à l'invention ont été déterminées par une analyse DMTA en simple encastrement selon le même processus que dans l'exemple 1.

15 Les valeurs des modules d'élasticité E' mesurés à 25°C, à 150°C, à 180°C et à 220°C ont été consignées dans le tableau 2b.

TABLEAU 2b

Exemple 2	25 °C	150 °C	180 °C	220 °C
Modules E' en MPa	2520	1990	1220	200

20 Les modules d'élasticité traduisent la rigidité des matériaux. D'après ces résultats, la composition de l'exemple 2 suivant l'invention présente au moins jusqu'à 220°C une rigidité suffisante pour une application en revêtement.

25 Une série de tests mesurant la tenue à l'eau de mer a été effectuée sur la composition suivant l'invention de l'exemple 2 à partir de mesures

gravimétriques selon le même processus que dans l'exemple 1. Les mesures d'absorption de l'eau réalisées en déterminant la variation de masse des échantillons après 2 et 4 mois d'immersion sont reportées dans le tableau 2c.

5

TABLEAU 2c

Durée	2 mois	4 mois
Reprise d'eau (% en poids)	1,27	1,28
Déformation	aucune	aucune

Les éprouvettes de l'exemple 2 suivant l'invention ne subissent aucune déformation manifeste après 4 mois d'immersion à 160°C et présentent un aspect complètement inaltéré. La reprise d'eau de la composition de l'exemple 2 suivant l'invention est stable entre 2 mois et 4 mois d'immersion, signifiant que l'équilibre de saturation est atteint. La reprise d'eau de la composition de l'exemple 2 conforme à l'invention est particulièrement faible.

15

EXEMPLE 3

L'exemple 3 est également conforme à une variante de l'invention. Dans cet exemple, une composition a été préparée à base de la composition de référence PPE60 décrite dans l'exemple 1 et d'un oxyde de fer micacé de morphologie anisométrique.

20

L'oxyde de fer micacé utilisé est commercialisé par la société Kartner sous la référence MIOX SF. Sa densité spécifique est de 4,80 g/cm³. 15% des particules présentent une taille moyenne inférieure à 44 micromètres et 30% des particules présentent une taille moyenne inférieure à 32 micromètres, l'ensemble des particules présentant une taille moyenne inférieure à 74 micromètres.

25

Le mélange entre le PPE60 et l'oxyde de fer micacé a été réalisé dans l'extrudeuse portée à la température de 180°C. Les granulés de PPE60 obtenus après un premier passage à l'extrudeuse suivant le protocole décrit dans l'exemple 1 ont été introduits par une pompe à piston au débit constant de 2 kg/h. L'oxyde de fer micacé est introduit au moyen d'un doseur pondéral au débit de 2,20 kg/h pour obtenir une composition contenant 20% en volume d'oxyde de fer micacé par rapport à la composition totale.

En sortie d'extrudeuse, on obtient un mélange homogène en polymère, la conversion en fonctions réactives époxydes étant inférieure à 15%, et chargé en oxyde de fer micacé à raison de 20% en volume.

Après extrusion, la composition suivant l'exemple a été mise en œuvre et recuite suivant les protocoles décrits dans l'exemple 1 afin de mesurer son adhérence à l'acier, son comportement thermomécanique, sa tenue à l'eau de mer, et son comportement en vieillissement. Le facteur de forme de la plupart desdites particules, mesuré à partir de clichés de microscopie électronique à balayage sur ladite composition après ledit recuit, est compris entre 20 et 40.

Les propriétés d'adhérence de la composition de l'exemple 3 conforme à l'invention ont été déterminées par la méthode ASTM D1002 selon le même processus que dans l'exemple 1. Les résultats sont reportés dans le tableau 3a.

TABLEAU 3a

Exemples 3	3.1	3.2	3.3	3.4 (moyenne)
Charge maximale (kiloNewton)	7,1	7,3	6,9	7,1
Contrainte à la rupture (MPa)	22	23	21	22

De cette série de résultats, on note que la composition selon la présente invention présente une contrainte moyenne à la rupture en traction-cisaillement très bonne, convenant pour une utilisation comme revêtement de conduites pétrolières, les valeurs relatives aux trois éprouvettes étant toutes au moins égales à 20 MPa.

Les propriétés thermomécaniques de la composition de l'exemple 3 conforme à l'invention ont été déterminées par une analyse DMTA en simple encastrement selon le même processus que dans l'exemple 1.

Les valeurs des modules d'élasticité E' mesurés à 25°C, à 150°C, à 180°C et à 220°C ont été consignées dans le tableau 3b.

TABLEAU 3b

Exemple 3	25°C	150°C	180°C	220°C
Modules E' en MPa	3000	2010	990	220

Les modules d'élasticité traduisent la rigidité des matériaux. D'après ces résultats, la composition de l'exemple 3 suivant l'invention présente une rigidité suffisante pour une application en revêtement au moins jusqu'à 220 °C.

Une série de tests de la tenue à l'eau de mer a aussi été effectuée sur la composition suivant l'invention de l'exemple 3 à partir de mesures gravimétriques selon le même processus que dans l'exemple 1. Les mesures d'absorption de l'eau réalisées en déterminant la variation de masse des échantillons après 2 et 4 mois d'immersion sont reportées dans le tableau 3c.

TABLEAU 3c

Durée	2 mois	4 mois
Reprise d'eau (% en poids)	1,14	1,15
Déformation	aucune	aucune

Les éprouvettes de l'exemple 3 suivant l'invention ne subissent aucune déformation manifeste après 4 mois d'immersion à 160°C et présentent un aspect complètement inaltéré. La reprise d'eau de la composition de l'exemple 3 suivant l'invention est stable entre 2 mois et 4 mois d'immersion, signifiant que l'équilibre de saturation est atteint. La reprise d'eau de la composition de l'exemple 3 conforme à l'invention est particulièrement faible.

EXEMPLE 4

10

L'exemple 4 est conforme à une autre variante l'invention. Dans cet exemple, une composition a été préparée à base de la composition de référence PPE60 décrite dans l'exemple 1 et d'un mélange de kaolin et d'oxyde de fer micacé, décrits respectivement dans les exemples 2 et 3.

15

Le mélange entre le PPE60, l'oxyde de fer micacé et le kaolin a été réalisé dans l'extrudeuse portée à la température de 180°C. Les granulés de PPE60 obtenus après un premier passage à l'extrudeuse suivant le protocole décrit dans l'exemple 1 ont été introduits par une pompe à piston au débit constant de 2,00 kg/h. L'oxyde de fer micacé et le kaolin préalablement mélangés suivant un rapport 15/85 en volume sont introduits au moyen d'un doseur pondéral au débit de 1,30 kg/h pour obtenir une composition contenant 20% en volume de particules à morphologie anisométrique par rapport à la composition totale.

25

En sortie d'extrudeuse, on obtient un mélange homogène en polymère, la conversion en fonctions réactives époxydes étant inférieure à 15%, et chargé en un mélange 15/85 d'oxyde de fer et de kaolin à raison de 20% en volume.

30

Après extrusion, la composition suivant l'exemple 4 a été mise en œuvre et recuite suivant les protocoles décrits dans l'exemple 1 afin de

mesurer son adhérence à l'acier, son comportement thermomécanique, sa tenue à l'eau de mer, et son comportement en vieillissement.

- 5 Les propriétés d'adhérence de la composition de l'exemple 4 conforme à l'invention ont été déterminées par la méthode ASTM D1002 selon le même processus que dans l'exemple 1. Les résultats sont reportés dans le tableau 4a.

TABLEAU 4a

10

Exemples 4	4.1	4.2	4.3	4.4 (moyenne)
Charge maximale (kiloNewton)	6,1	6,4	6,9	6,4
Contrainte à la rupture (MPa)	19	20	21	20

- 15 De cette série de résultats, on note que la composition de l'exemple 4 selon la présente invention présente une contrainte moyenne à la rupture en traction-cisaillement très bonne, convenant pour une utilisation comme revêtement de conduites pétrolières, les valeurs relatives aux trois éprouvettes étant toutes au moins égales à 20 MPa.

- 20 Les propriétés thermomécaniques de la composition de l'exemple 4 conforme à l'invention ont été déterminées par une analyse DMTA en simple encastrement selon le même processus que dans l'exemple 1.

Les valeurs des modules d'élasticité E' mesurés à 25°C, à 150°C, à 180°C et à 220°C ont été consignées dans le tableau 4b.

TABLEAU 4b

25

Exemple 4	25°C	150°C	180°C	220°C
Modules E' en MPa	2700	1910	1130	220

Les modules d'élasticité traduisent la rigidité des matériaux. D'après ces résultats, la composition de l'exemple 4 suivant l'invention présente au moins jusqu'à 220°C une rigidité suffisante pour une application en revêtement.

5

Une série de tests de la tenue à l'eau de mer a aussi été effectuée sur la composition de l'exemple 4 conforme à l'invention à partir de mesures gravimétriques selon le même processus que dans l'exemple 1. Les mesures d'absorption de l'eau réalisées en déterminant la variation de

10

masse des échantillons après 2 et 4 mois d'immersion sont reportées dans le tableau 4c.

TABLEAU 4c

Durée	2 mois	4 mois
Reprise d'eau (% en poids)	1,20	1,21
Déformation	aucune	aucune

15

Les éprouvettes de l'exemple 4 suivant l'invention ne subissent aucune déformation manifeste après 4 mois d'immersion et présentent un aspect complètement inaltéré. La reprise d'eau de la composition de l'exemple 4 suivant l'invention est stable entre 2 mois et 4 mois d'immersion, signifiant que l'équilibre de saturation est atteint. Notons que la reprise en eau de la

20

composition de l'exemple 4 suivant à l'invention est particulièrement faible.

EXEMPLE 5

25

L'exemple 5 n'est pas conforme à l'invention. Dans cet exemple, une composition a été préparée à base de la composition de référence PPE60 décrite dans l'exemple 1 et de particules de Phosphate de Zinc, substance de charge à morphologie sensiblement isométrique.

30

Le Phosphate de Zinc utilisé est commercialisé par la société SNCZ sous la référence Phosphinal PZ04. Sa densité spécifique est de 3,30 g/cm³. Le

phosphate de zinc se présente sous la forme de poudre solide dont la taille moyenne des particules est de l'ordre du micron et le facteur de forme proche de 1.

- 5 Le mélange entre le PPE60 et le phosphate de zinc a été réalisé dans l'extrudeuse portée à la température de 180°C. Les granulés de PPE60 obtenus après un premier passage à l'extrudeuse suivant le protocole décrit dans l'exemple 1 ont été introduits par une pompe à piston au débit constant de 2 kg/h. Le phosphate de zinc a été introduit au moyen d'un doseur
- 10 pondéral au débit de 1,50 kg/h pour obtenir une composition contenant 20% en volume par rapport à la composition totale de particules de phosphate de zinc à morphologie sensiblement isométrique.

- En sortie d'extrudeuse, on obtient un mélange homogène en polymère,
- 15 la conversion en fonctions réactives époxydes étant inférieure à 15%, et chargé en phosphate de zinc à raison de 20% en volume.

- Après extrusion, la composition suivant l'exemple 5 a été mise en œuvre et recuite suivant les protocoles décrits dans l'exemple 1 afin de
- 20 mesurer son adhérence à l'acier, son comportement thermomécanique, sa tenue à l'eau de mer, et son comportement en vieillissement.

- Les propriétés d'adhérence de la composition suivant l'exemple 5 non conforme à l'invention ont été déterminées par la méthode ASTM D1002
- 25 selon le même processus que dans l'exemple 1. Les résultats sont reportés dans le tableau 5a.

TABLEAU 5a

Exemples 5	5.1	5.2	5.3	5.4 (moyenne)
Charge maximale (kiloNewton)	6,9	7,3	7,1	7,1
Contrainte à la rupture (MPa)	21	23	22	22

De cette série de résultats, on note que la composition de l'exemple comparatif 5 présente une contrainte moyenne à la rupture en traction-cisaillement très bonne, car les valeurs relatives aux trois éprouvettes sont toutes au moins égales à 15 MPa.

Les propriétés thermomécaniques de la composition de l'exemple comparatif 5 ont été déterminées par une analyse DMTA en simple encastrement selon le même processus que dans l'exemple 1.

10

Les valeurs des modules d'élasticité E' mesurés à 25°C, à 150°C, à 180°C et à 220°C ont été consignées dans le tableau 5b.

TABLEAU 5b

15

Exemple 5	25 °C	150 °C	180 °C	220 °C
Modules E' en MPa	2870	1740	1110	310

20

Les modules d'élasticité traduisent la rigidité des matériaux. D'après ces résultats, la composition de l'exemple comparatif 5 présente une rigidité suffisante pour une application en revêtement au moins jusqu'à 220°C.

Une série de tests de la tenue à l'eau de mer a aussi été effectuée sur la composition de l'exemple comparatif 5 à partir de mesures gravimétriques selon le même processus que dans l'exemple 1. Les mesures d'absorption de l'eau réalisées en déterminant la variation de masse des échantillons après 2 et 4 mois d'immersion sont reportées dans le tableau 5c.

25

TABLEAU 5c

Durée	2 mois	4 mois
Reprise d'eau (% en poids)	12,50	14,20
Déformation	marquée	marquée

Les éprouvettes de l'exemple comparatif 5 subissent une déformation manifeste après 2 et 4 mois d'immersion à 160°C et présentent un aspect sensiblement altéré (cloquage et fissuration). La reprise d'eau de la composition de l'exemple 5 comparatif croît entre 2 mois et 4 mois d'immersion, signifiant que l'équilibre de saturation n'est pas atteint. Comme la reprise d'eau de la composition de l'exemple 5 est particulièrement élevée et non stabilisée, on peut conclure que ladite composition est sensible au vieillissement dans l'eau de mer à 160°C.

10 Les exemples 1 à 5 mettent en évidence la possibilité de réaliser des compositions à partir du thermoplastique Polyphénylène éther et de résines modifiées en respectant une température de mise en œuvre du dépôt de ces compositions sur l'acier inférieure à 250°C et qui conduisent à une bonne adhérence à l'acier - dans ces exemples la contrainte à la rupture en traction-cisaillement est d'au moins 15 MPa.

20 Mais l'application en revêtement hautes températures nécessite une rigidité élevée dans les conditions de service ; par comparaison à l'exemple 1 de référence, les exemples 2 à 4 mettent en évidence que l'introduction d'une charge anisométrique dans la composition de polymère améliore considérablement la rigidité du revêtement sur toute la gamme des températures (gain de module supérieur ou égal à 100% entre 25°C et 180°C), et permet aussi d'envisager l'application en revêtement à des températures plus élevées, entre 180°C et 220°C (gain de module supérieur ou égal à 200% à 200°C), ce qui n'est pas possible pour la composition de référence.

30 D'autre part, la considération de la tenue à l'eau de mer s'avère primordiale en vue d'une application en revêtement externe pour conduites en milieu marin. Par comparaison à l'exemple 1 de référence, les exemples 2, 3 et 4 selon l'invention montrent clairement que lorsque les compositions comprennent une substance de morphologie anisométrique, la reprise en eau du revêtement est considérablement réduite par rapport à la

composition de référence de l'exemple 1 (-10% pour l'exemple 2 ; - 20% pour l'exemple 3 ; - 14% pour l'exemple 4) . Il a été trouvé selon la présente invention que cette diminution de la reprise d'eau conditionne dans le temps les performances anticorrosion du revêtement. Ainsi, une composition
5 comprenant une charge de morphologie sensiblement isométrique présente une reprise en eau très accrue par rapport à celle de la composition de référence de l'exemple 1 (+800%). Il a été trouvé selon la présente invention qu'une forte reprise en eau est associée à un phénomène de vieillissement du revêtement de ladite composition, se traduisant par des phénomènes de
10 cloquage et de fissuration.

Le bilan de ces différentes expériences montre que seules les compositions des exemples 2 à 4 suivant l'invention apportent une réponse satisfaisante en termes d'adhérence, comportement thermomécanique, reprise d'eau et vieillissement en vue de l'application en revêtements hautes
15 températures pour conduites en milieu marin notamment.

REVENDICATIONS

- 1- Composition comprenant au moins un polymère thermoplastique choisi
5 dans le groupe formé par les polyphénylènes éther et les polysulfones, seuls ou en mélanges, au moins une résine époxyde modifiée par au moins une polyamine aromatique, ladite résine étant formée à partir d'au moins un polyépoxyde contenant dans sa molécule au moins 2 groupes époxydes et la polyamine aromatique contenant dans sa molécule au moins 2
10 groupements amines primaires, le rapport molaire de la polyamine à l'époxyde étant tel que, à chaque groupement amine, il corresponde de 1,6 à 2,6 groupes époxydes, et au moins une charge se présentant sous forme de particules présentant une morphologie anisométrique et de taille moyenne comprise entre 1 et 250 μm .
- 15 2- Composition selon la revendication 1 dans laquelle ladite charge est choisie parmi des silicates non isométriques.
- 3- Composition selon la revendication 1 dans laquelle ladite charge est un oxyde de fer micacé.
- 4- Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle
20 lesdites particules présentent un facteur de forme, défini par le rapport entre leur plus grande longueur et leur plus courte longueur, compris entre environ 5 et 500.
- 5- Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle la concentration volumique desdites particules, par rapport au volume total, est
25 comprise entre 1% et 50%.

- 6- Composition comprenant plusieurs types de particules selon l'une des revendications précédentes se différenciant par leur nature chimique et/ou leur taille moyenne et/ou leur facteur de forme.
- 5 7- Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle le rapport en poids entre
- le polymère thermoplastique et
 - la résine époxyde et la polyamine aromatique ou les précurseurs de celles-ci,
- 10 est respectivement compris entre 70/30 et 30/70.
- 8- Composition selon l'une des revendications précédentes comprenant en outre au moins un durcisseur dont la teneur en poids est comprise entre environ 1% et environ 15%.
- 9- Revêtement obtenu par application sur un support d'une composition
- 15 selon l'une des revendications précédentes.
- 10- Revêtement selon la revendication 9 appliqué sur la surface extérieure d'une conduite.
- 11- Application d'une composition selon l'une des revendications 1 à 8 ou d'un revêtement selon l'une des revendications 9 ou 10 au domaine de
- 20 l'exploitation pétrolière, du transport d'hydrocarbures ou du raffinage.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/0019

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L71/12 C08L81/06 C08L63/00 C08K7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199303 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 1993-023480 XP002236123 & JP 04 351626 A (KANEKA CORP), 7 December 1992 (1992-12-07) abstract	1,2,4-9
A	EP 0 931 803 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 28 July 1999 (1999-07-28) cited in the application claim 1	1-11
A	US 6 187 443 B1 (JACQUEMIN-HAUVILLER FR EACUTE ET AL) 13 February 2001 (2001-02-13) claim 1	1-11
-/-		



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 November 2003

Date of mailing of the international search report

25/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 01/0719

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 262 901 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 6 April 1988 (1988-04-06) claim 1</p> <p>-----</p>	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/0719

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 4351626	A	07-12-1992	NONE	
EP 0931803	A	28-07-1999	FR 2773809 A1	23-07-1999
			EP 0931803 A1	28-07-1999
			JP 11323128 A	26-11-1999
			NO 990256 A	23-07-1999
			US 6239232 B1	29-05-2001
			US 2001021753 A1	13-09-2001
US 6187443	B1	13-02-2001	FR 2753978 A1	03-04-1998
			CA 2215503 A1	30-03-1998
			EP 0833036 A2	01-04-1998
			NO 974505 A	31-03-1998
			US 6485834 B1	26-11-2002
EP 0262901	A	06-04-1988	CA 1329662 C	17-05-1994
			DE 3750923 D1	09-02-1995
			DE 3750923 T2	11-05-1995
			DE 3752204 D1	27-08-1998
			DE 3752204 T2	03-12-1998
			EP 0262901 A2	06-04-1988
			EP 0524705 A2	27-01-1993
			JP 2604601 B2	30-04-1997
			JP 63183954 A	29-07-1988
			US 5403888 A	04-04-1995
			US 5405902 A	11-04-1995
			US 5162433 A	10-11-1992
			US 5288786 A	22-02-1994
			US 5304593 A	19-04-1994

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande nationale No
PCT/FR 03/0719

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08L71/12 C08L81/06 C08L63/00 C08K7/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08L C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199303 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 1993-023480 XP002236123 & JP 04 351626 A (KANEKA CORP), 7 décembre 1992 (1992-12-07) abrégé	1, 2, 4-9
A	EP 0 931 803 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 28 juillet 1999 (1999-07-28) cité dans la demande revendication 1	1-11
A	US 6 187 443 B1 (JACQUEMIN-HAUVILLER FR EACUTE ET AL) 13 février 2001 (2001-02-13) revendication 1	1-11
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 novembre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/11/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

O'Sullivan, T

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 01/1719

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>EP 0 262 901 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 6 avril 1988 (1988-04-06) revendication 1 -----</p>	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de la famille de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 03/019

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 4351626	A	07-12-1992	AUCUN	
EP 0931803	A	28-07-1999	FR 2773809 A1	23-07-1999
			EP 0931803 A1	28-07-1999
			JP 11323128 A	26-11-1999
			NO 990256 A	23-07-1999
			US 6239232 B1	29-05-2001
			US 2001021753 A1	13-09-2001
US 6187443	B1	13-02-2001	FR 2753978 A1	03-04-1998
			CA 2215503 A1	30-03-1998
			EP 0833036 A2	01-04-1998
			NO 974505 A	31-03-1998
			US 6485834 B1	26-11-2002
EP 0262901	A	06-04-1988	CA 1329662 C	17-05-1994
			DE 3750923 D1	09-02-1995
			DE 3750923 T2	11-05-1995
			DE 3752204 D1	27-08-1998
			DE 3752204 T2	03-12-1998
			EP 0262901 A2	06-04-1988
			EP 0524705 A2	27-01-1993
			JP 2604601 B2	30-04-1997
			JP 63183954 A	29-07-1988
			US 5403888 A	04-04-1995
			US 5405902 A	11-04-1995
			US 5162433 A	10-11-1992
			US 5288786 A	22-02-1994
			US 5304593 A	19-04-1994